

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-365920

(43)Date of publication of application : 17.12.1992

(51)Int.Cl.

F01N 3/24  
F02D 41/04  
F23J 15/00

(21)Application number : 03-140147

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV  
LAB INC

TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 12.06.1991

(72)Inventor : YOKOTA KOJI

MATSUMOTO SHINICHI

ISHIBASHI KAZUNOBU

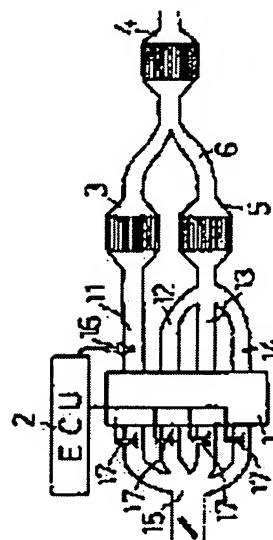
TANAKA TOSHIAKI

## (54) EXHAUST PURIFYING METHOD

## (57)Abstract:

PURPOSE: To enhance purifying efficiency by converting nitrogen oxides (NOx) exhausted from cylinders operated under an excessive fuel condition into NH<sub>3</sub>, merging thereto exhaust air exhausted from the cylinders respectively operated under the excessive and lean fuel conditions so as to purify NOx and NH<sub>3</sub> into N<sub>2</sub> with a second catalyst.

CONSTITUTION: An ECU 2 judges that a first cylinder is operated under a lean fuel condition on the basis of a detection signal output from an oxygen sensor 16 disposed in the first cylinder of a multiple cylinder internal combustion engine 1. In this case, the ECU 2 first increases fuel injected from electronic injection valves 17 disposed on a branch pipe of an intake branch pipe 15 communicated with an intake port of the first cylinder. Meanwhile, second and fourth cylinders are operated under the lean fuel condition. Next, NOx exhausted from a cylinder operated under an excessive fuel condition is converted into NH<sub>3</sub> with a first catalyst 3.



BEST AVAILABLE COPY

Subsequently, exhaust air exhausted from the cylinders respectively operated under the excessive and lean fuel conditions is merged in an exhaust manifold 6, and then, NOx and NH3 in an exhaust confluence are purified into N2 with a second catalyst 4.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-365920

(43) 公開日 平成4年(1992)12月17日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
F 0 1 N 3/24		C 9150-3G		
		G 9150-3G		
		R 9150-3G		
F 0 2 D 41/04	3 3 0	Z 9039-3G		
F 2 3 J 15/00		A 6850-3K		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平3-140147

(22) 出願日 平成3年(1991)6月12日

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地  
地の1

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 横田 幸治

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 大川 宏

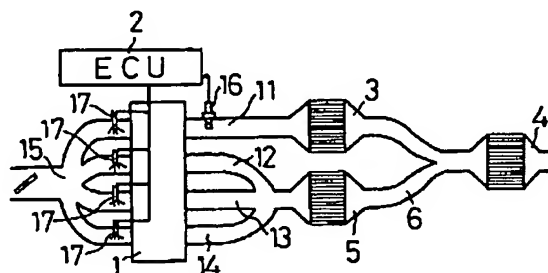
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気浄化方法

(57) 【要約】

【目的】  $\text{NO}_x$ 、HC、COなどからなる排気を高浄化率で浄化でき、かつ、多気筒内燃機関を燃料希薄条件下で運転し、その燃費を低減できる排気浄化方法を提供することを目的とする。

【構成】 多気筒内燃機関1の気筒のうちの第1気筒をわずかに燃料過剰条件下で運転するとともに、第2～第4気筒を燃料希薄条件下で運転する第1工程と、燃料過剰条件下で運転される第1気筒から排出される排気中の少なくとも $\text{NO}_x$ を第1触媒3で $\text{NH}_3$ に転換する第2工程と、第2工程を経た排気と燃料希薄条件下で運転される第2～第4気筒から排出される排気とを合流し合流排気とした後、合流排気中の $\text{NO}_x$ と $\text{NH}_3$ を第2触媒4で $\text{N}_2$ に浄化する第3工程と、からなることを特徴とする排気浄化方法。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】多気筒内燃機関の気筒のうちの一部の気筒をわずかに燃料過剰条件下で運転するとともに、残りの気筒を燃料希薄条件下で運転する第1工程と、前記燃料過剰条件下で運転される気筒から排出される排気中の少なくともNO<sub>x</sub>を第1触媒でNH<sub>3</sub>に転換する第2工程と、前記第2工程を経た排気と前記燃料希薄条件下で運転される気筒から排出される排気とを合流し合流排気とした後、該合流排気中のNO<sub>x</sub>とNH<sub>3</sub>を第2触媒でN<sub>2</sub>に浄化する第3工程と、からなることを特徴とする排気浄化方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車などの多気筒内燃機関から排出されるNO<sub>x</sub>、CO、HCなどからなる排気を浄化する排気浄化方法に関する。さらに詳しくは、NO<sub>x</sub>、CO、HCなどからなる排気を高浄化率で浄化でき、かつ、多気筒内燃機関を燃料希薄条件下で運転できる（すなわち、多気筒内燃機関の燃費を向上できる）排気浄化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車などの内燃機関から排出されるNO<sub>x</sub>、CO、HCなどの有害成分からなる排気を効率よく浄化するとともに、その内燃機関の燃費を低減できる排気浄化方法が、従来から望まれており、各種の方法が開発されている。たとえば、特開昭61-279749号公報には、NO<sub>x</sub>、CO、HCなどを効率よく浄化する方法として、三元触媒と酸素センサを用いた、いわゆるフィードバック制御方法が開示されている。

【0003】このフィードバック制御方法は、酸素センサを用いて排気中の酸素濃度を検出し、燃料の空燃比を精密に化学当量点（すなわち、空燃比、A/F=14.6）になるように、燃料噴射量、空気供給量などを制御し、その後、排気を貴金属（たとえば、Pt、Rh、Pdなど）を担持した三元触媒に接触させて、排気中の有害成分を浄化しようとするものである。このフィードバック制御方法においては、空燃比を化学当量点を中心として±0.05の範囲に制御し、三元触媒によってNO<sub>x</sub>、CO、HCを浄化している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】前記したフィードバック制御方法は、有害成分の浄化という点では理論上最良の方法である。しかし、実用上、以下のような問題がある。すなわち、①最大の問題は、排気中の空燃比を精密に化学当量点（すなわち、A/F=14.6±0.05）に制御しなければならないので、空気に対する燃料の混合割合を少なくすることができない。つまり、内燃機関の燃費を低減することができない。②酸素センサを用いて排気中の酸素濃度を検出し、燃料の空燃比を前記のように精密に制御しなければならないので、酸素センサ、

2

燃料噴射量および空気供給量を制御する機器に高精度が要求される。したがって、制御装置が高価なものになってしまう。たとえば、燃料過剰域から燃料希薄域などの過渡状態においては、空燃比が前記化学当量点から大幅に外れ、有害成分を浄化できない恐れがある。また、三元触媒には、資源として稀少かつ高価なRhを必要とする。

【0005】以上2つの問題のうち、問題①を解決し、かつ、燃費の低減を図るためには、燃料供給量を少なくし空気供給量を多くした希薄燃焼方式がある。しかし、空燃比を14.6よりも大きくすると、Rhを含む三元触媒は、第3図に示すように、NO<sub>x</sub>を浄化することができなくなってしまう。また、希薄燃焼方式にて運転した内燃機関から排出されるNO<sub>x</sub>を浄化する方法として、以下のような方法がある。すなわち、(a)アンモニアを排気に導入し、V-Ti触媒などを用いてNO<sub>x</sub>をN<sub>2</sub>に還元する方法、および、(b)Cu-ゼオライト触媒を用いてNO<sub>x</sub>をN<sub>2</sub>に還元する方法、などが知られている。しかしながら、方法(a)においては、有害なアンモニアを貯蔵し、かつ、排出されるNO<sub>x</sub>に見合った量のアンモニアを供給しなければならない。したがって、自動車のように移動する排気発生源から排出されるNO<sub>x</sub>の浄化には、方法(a)は不適當である。また、方法(a)によれば、NO<sub>x</sub>と同時に排出されるCO、HCを十分に浄化することもできない。一方、方法(b)は、排気中に含まれるHCによって、NO<sub>x</sub>を選択的に還元し、浄化するものであるが、以下のような問題がある。すなわち、NO<sub>x</sub>の浄化率は、排気中のHC濃度に依存する。さらに、NO<sub>x</sub>の浄化に有効なHCは、炭素数が2以上のHCでなければならない。したがって、燃焼方法を改善すれば、必然的に排気中のHC濃度が減少し、NO<sub>x</sub>浄化率が低下してしまう。また、メタノール、水素、天然ガスなどのガソリン代替燃料が用いられた場合、方法(b)は無効となってしまふ。

【0006】本発明は、前記した従来の技術の問題を解決することを目的とする。すなわち、本発明は、排気中のNO<sub>x</sub>、CO、HCを高浄化率で浄化でき、かつ、多気筒内燃機関を燃料希薄条件下で運転できる排気浄化方法を提供することを目的とする。また、本発明は、資源として稀少かつ高価なRhを使用せずに、安価かつ簡便に排気を浄化できる排気浄化方法を提供することも目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の排気浄化方法は、多気筒内燃機関の気筒のうちの一部の気筒をわずかに燃料過剰条件下で運転するとともに、残りの気筒を燃料希薄条件下で運転する第1工程と、前記燃料過剰条件下で運転される気筒から排出される排気中の少なくともNO<sub>x</sub>を第1触媒でNH<sub>3</sub>に転換する第2工程と、前記第2工程を経た排気と前記燃料希薄条件下で運転される

3

気筒から排出される排気とを合流し合流排気とした後、該合流排気中の $\text{NO}_x$ と $\text{NH}_3$ を第2触媒で $\text{N}_2$ に浄化する第3工程と、からなることを特徴とする排気浄化方法である。

【0008】本発明の排気浄化方法の第1工程においては、多気筒内燃機関の気筒のうちの一部の気筒をわずかに燃料過剰条件下で運転するとともに、残りの気筒を燃料希薄条件下で運転している。なお、多気筒内燃機関を全体として燃料希薄条件下で運転し燃費の向上を図るために、多気筒内燃機関の気筒のうちの半分未満の数の気筒をわずかに燃料過剰条件下で運転するとともに、残りの気筒を燃料希薄条件下で運転するのが好ましい。このように多気筒内燃機関を運転するのは、図5に示すように、燃料過剰条件下（たとえば、 $A/F=1.4$ なる条件下）で発生する $\text{NO}_x$ の量は、燃料希薄条件下（たとえば、 $A/F=1.8$ なる条件下）で発生する $\text{NO}_x$ のそれよりも十分に多いためである。ここで、わずかに燃料過剰条件とは、 $A/F$ の値が $1.4$ 、 $0 \sim 1.4$ 、 $6$ の範囲にあることいい、下記で説明する第2工程で用いられた第1触媒によって、燃料過剰条件下で運転される気筒から排出される排気中の $\text{NO}_x$ を $\text{NH}_3$ に高効率で転換するに際して実用的である。

【0009】多気筒内燃機関を全体として燃料希薄条件下で運転する方法には、酸素センサおよび燃料噴射弁を次のように電子制御する方法が考えられるが、本発明は、これに限定されるものではない。すなわち、わずかに燃料過剰条件下で運転するべき気筒の排出口に連通する排気管のうち少なくとも一本に酸素センサを配設し、その出力（すなわち、起電力）をマイコンからなるエンジン制御装置によって監視する。酸素センサの出力が高い場合、その排気管に連通する気筒は、燃料過剰条件下（すなわち、還元雰囲気）で運転されていることになる。また、酸素センサの出力が低い場合、その排気管に連通する気筒は、燃料希薄条件下（すなわち、酸化雰囲気）で運転されていることになる。このようにエンジン制御装置で酸素センサを監視すれば、わずかに燃料過剰条件下で運転される気筒の運転条件から、燃料希薄条件下で運転するべき気筒の運転条件を算出することができる。

【0010】まず、前記わずかに燃料過剰条件下で運転される気筒における燃料噴射制御を次のように行う。すなわち、燃料過剰条件下で運転される気筒の燃料噴射弁からの燃料噴射量を一旦所定量だけ増量した噴射量とし、その増量された噴射量から所定の割合かつ所定の速度で噴射量が減量されていくよう前記燃料噴射弁を制御する。そして、酸素センサの出力信号により $A/F$ がリーンになったと判断されると直ちに再び前記所定量だけ増量された噴射量に戻す。このような工程を繰り返し行うよう制御することにより、平均としてこの気筒はわずかに燃料過剰条件下で運転されることになる。この際、

4

このような制御工程中、極短時間だけ燃料希薄条件となる恐れがあるが、下記で説明する第1触媒に、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ などの過剰の酸素を貯蔵する能力を有する助触媒を添加することによって、このような恐れは事実上解消できるものである。

【0011】次に、燃料希薄条件下で運転される気筒における燃料噴射制御を次のように行う。すなわち、前記酸素センサの出力信号に基づき化学当量点となる燃料噴射量を前記エンジン制御装置により演算し、この演算された噴射量から所定の割合だけ減量された噴射量を、燃料希薄条件下で運転される気筒の噴射量とする。こうして減量演算された噴射量によって運転されることにより、これらの気筒は燃料希薄条件下で運転されることになる。この際、この所定の割合の減量は、化学当量点とするのに必要な燃料噴射量に対して $15 \sim 50\%$ とするのが好ましい。

【0012】本発明の排気浄化方法の第2工程においては、燃料過剰条件下で運転される気筒から排出される排気中の少なくとも $\text{NO}_x$ を第1触媒で $\text{NH}_3$ に転換している。したがって、第1触媒は、排気中の大部分の $\text{NO}_x$ を高効率で $\text{NH}_3$ に転換する能力を有している。通常、自動車などの多気筒内燃機関の気筒から排出される排気には $\text{CO}$ 、 $\text{HC}$ なども含まれているので、第1触媒は、排気中の $\text{CO}$ 、 $\text{HC}$ などを高効率で酸化し浄化する能力も有するものでもよい。このような作用をする第1触媒は、通常の担体と、この担体に担持した貴金属系の触媒と、からなる構成とすることができる。たとえば、第1触媒は、活性アルミナと、この活性アルミナに担持した $\text{Pt}$ と $\text{Pd}$ のうちの少なくとも一つと、からなる構成とすることができる。

【0013】なお、図3の斜線部が示すように、 $\text{Rh}$ を含む従来の三元触媒は、わずかに燃料過剰条件下、すなわち、前記したように $A/F$ が $1.4$ 、 $0 \sim 1.4$ 、 $6$ の範囲内で運転される気筒から排出される排気の浄化においては、 $\text{NO}_x$ を $\text{N}_2$ へ転換する割合が高く、 $\text{NH}_3$ へは高効率で転換できない。したがって、第1触媒に $\text{Rh}$ を含めることは好ましくない。また、図4に示すように、 $\text{Pt}$ などからなる貴金属系の触媒（すなわち、第1触媒）は、 $A/F$ が $1.4$ 、 $0 \sim 1.4$ 、 $6$ の範囲内で運転される気筒から排出される排気の浄化において、最も効率よく $\text{NO}_x$ を $\text{NH}_3$ に転換する。 $A/F$ が $1.4$ 、 $0$ 未満の場合、図5に示すように、エンジンから排出される $\text{NO}_x$ 濃度が低下し、また、図4に示すように、第1触媒は、 $\text{NO}_x$ を $\text{NH}_3$ に効率よく転換できなくなるため、十分な $\text{NH}_3$ を発生できない。また、 $A/F$ が $1.4$ 、 $6$ を越える場合、図4からわかるように、第1触媒は、ほとんど $\text{NH}_3$ を生成しないので、下記で説明する第3工程において、 $\text{NO}_x$ を浄化することができない。このような第1触媒の特性からも、前記したように第1工程において、多気筒内燃機関の気筒のうちの一部の気筒をわ

5

ずかに燃料過剰条件下 ( $1.4, 0 \leq A/F \leq 1.4, 6$ ) で運転するものである。さらに、わずかに燃料過剰条件下で運転される気筒の制御方法によっては、前記したように極短時間だけ燃料希薄条件となる恐れがある。このような制御方法を採用する場合、第1触媒に、 $CeO_2$ 、 $ZrO_2$ などの過剰の酸素を貯蔵する能力を有する助触媒を添加すればよい。

【0014】本発明の排気浄化方法の第3工程においては、第2工程を経た排気と燃料希薄条件下で運転される気筒から排出される排気とを合流し合流排気とした後、合流排気中の $NO_x$ と $NH_3$ を第2触媒で $N_2$ に浄化している。したがって、第2触媒は、合流排気中の $NO_x$ を $NH_3$ によって $N_2$ に還元し浄化する能力を有している。このような作用をする第2触媒は、 $NO_x$ を浄化することだけを考慮すれば、通常の脱硝用触媒を使用することができる。しかし、多気筒内燃機関においては、排気は各気筒から同時に排出されるものではなく、各気筒毎に所定の順序で排出されるものである。換言すれば、 $NO_x$ と $NH_3$ とが同時に排出される条件はほとんどない。したがって、第2触媒は、 $NH_3$ を一時的に貯蔵する能力を有するものが好ましい。また、合流排気中には、第1触媒によって酸化、浄化され得なかった $CO$ 、 $H_2C$ など、および、燃料希薄条件下で運転される気筒から排出される排気中の $CO$ 、 $H_2C$ などが混在している。このため、第2触媒は、燃料希薄条件下で合流排気中の $CO$ 、 $H_2C$ などを高効率で酸化し浄化する能力も有するものが好ましい。また、第2触媒は、様々な多気筒内燃機関の運転条件に適応できる能力、すなわち、高温安定性を有するものが好ましい。

【0015】前記したような第2触媒として、高シリカ含有ゼオライト（たとえば、 $SiO_2$ と $Al_2O_3$ の含有比率 ( $SiO_2/Al_2O_3$ ) が、モル比で20以上のもの）を使用することが好ましい。このような高シリカ含有ゼオライトは、その構造中に $NH_3$ を吸着可能な多数の強酸点を多数有している。特に、ZSM-5型、フェリエライト、モルデナイトなどの高シリカ含有ゼオライトが好ましい。また、 $Co$ 、 $Cu$ 、 $Ni$ 、 $Fe$ などを前記ゼオライトに担持してもよい。これらの金属を高シリカ含有ゼオライトに担持することによって、合流排気中の $H_2C$ と $NO_x$ を反応させることができるので、ガソリンを燃料に使用した場合、より高浄化率で $H_2C$ と $NO_x$ を浄化することができる。なお、この第2触媒は、前記したような燃料希薄条件下（すなわち、化学当量点とするのに必要な燃料噴射量に対して15~50%だけ減量した燃料希薄条件下、または、 $A/F$ が17以上）で運転される気筒から排出される排気に対して、効率よく作用するものが好ましい。

【0016】さらに、使用する燃料によっては、すなわち、有害なホルムアルデヒドを発生しやすいメタノール、酸化され難いメタンからなる天然ガスなどの、より

6

酸化反応を必要とする成分を含むガソリン代替燃料を使用する場合、本発明の排気浄化方法において、燃料希薄条件下で運転される気筒に連通する排気管の排出口に、アルデヒド、メタンなどを高浄化率で酸化し浄化する能力を有する第3触媒をさらに配設してもよい。このような第3触媒は、通常の担体と、この担体に担持した貴金属系の触媒または金属酸化物系の触媒と、からなる構成とすることができる。たとえば、第3触媒は、活性アルミナと、この活性アルミナに担持した $Pt$ と $Pd$ のうちの少なくとも一つと、からなる構成、または、活性アルミナと、この活性アルミナに担持した $La-Sr-Co-O$ 系または $Cu-Sr-Co-O$ 系の金属酸化物系の触媒と、からなる構成とすることができる。また、前記したようなガソリン代替燃料を使用した場合、 $CO$ 、 $H_2C$ を高浄化率で酸化し浄化するため、第3触媒は、できるだけ高温条件下、具体的には、排気流の上流側（すなわち、できるだけ多気筒内燃機関の近傍）に配設することが好ましい。

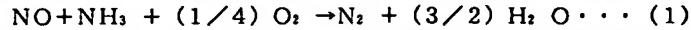
【0017】なお、水素を燃料として使用した場合、排気中には第3触媒で浄化するべき有害成分が存在しないため、第3触媒は不要である。また、ガソリンを燃料として使用した場合、多気筒内燃機関の運転条件によっては、第3触媒は不要である。つまり、ガソリンを燃料として使用した場合、第3工程において、第2触媒は $NH_3$ と $NO_x$ を反応させて $N_2$ に浄化しており、また、第2触媒は、この $NH_3$ と $NO_x$ の反応と平行して、 $NO_x$ と $H_2C$ を反応させて、 $NO_x$ と $H_2C$ を同時に浄化しているので、 $NO_x$ を高効率で浄化することが可能である。しかし、この場合、 $H_2C$ の一部が $CO$ に転換する条件が存在するため、 $NO_x$ 、 $CO$ 、 $H_2C$ のうちいずれを最も浄化しなければならないかを考慮して、第3触媒を配設する必要があるか否かを決定するのがよい。

【0018】

【発明の作用および効果】本発明の排気浄化方法の第1工程においては、多気筒内燃機関の気筒のうちの一部の気筒をわずかに燃料過剰条件下で運転するとともに、残りの気筒を燃料希薄条件下で運転している。したがって、多気筒内燃機関の気筒のうちの半分未満の数の気筒をわずかに燃料過剰条件下で運転するとともに、残りの気筒を燃料希薄条件下で運転すれば、多気筒内燃機関を全体として燃料希薄条件下で運転でき、燃費の低減を図れるので、より好ましい。

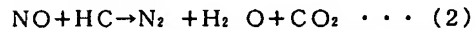
【0019】本発明の排気浄化方法の第2工程においては、わずかに燃料過剰条件下で運転される気筒から排出される排気中の大部分の $NO_x$ を第1触媒で $NH_3$ に高効率で転換している。したがって、この第2工程を経た排気は、 $NH_3$ と、微量の $NO_x$ 、 $CO$ 、 $H_2C$ と、からなる排気に転換されている。また、使用する第1触媒によっては、排気中の $CO$ 、 $H_2C$ などをさらに高効率で酸化し浄化することもできる。

【0020】本発明の排気浄化方法の第3工程においては、第2工程を経た排気と燃料希薄条件下で運転される気筒から排出される排気とを合流し合流排気とした後、合流排気中の $\text{NO}_x$ と $\text{NH}_3$ を第2触媒で $\text{N}_2$ に浄化している。なお、前記したように多気筒内燃機関の気筒のうちの半分未満の数の気筒をわずかに燃料過剰条件下で\*



つまり、本発明の排気浄化方法の第3工程においては、合流排気中には(1)式の還元反応に十分な量の $\text{NH}_3$ が含まれている。したがって、合流排気中の $\text{NO}$ と $\text{NH}_3$ はモル比1:1で反応し、第2触媒によって高効率で無害の $\text{N}_2$ に浄化される。なお、合流排気中に炭素数が2以上の $\text{HC}$ が存在した場合、 $\text{NO}$ の一部は、 $\text{HC}$ によって $\text{N}_2$ に還元される。この還元反応は、つぎのような化学反応式で表すことができる。

【0022】



以上の説明から明らかなように、本発明の排気浄化方法においては、第2工程で用いた第1触媒は、わずかに燃料過剰条件下で運転される気筒から排出される排気中の $\text{NO}_x$ の大部分を $\text{NH}_3$ に高効率で転換し、(1)式の反応に十分な量の $\text{NH}_3$ 源としている。さらに、第3工程で用いた第2触媒は、第2工程で得られた $\text{NH}_3$ と燃料希薄条件下で運転される気筒から排出される $\text{NO}_x$ および第2工程で $\text{NH}_3$ に転換されなかった $\text{NO}_x$ を(1)式に基づいて反応させ、高効率で無害の $\text{N}_2$ に浄化している。また、合流排気中に炭素数が2以上の $\text{HC}$ が存在すれば、第2触媒は、合流排気中の $\text{NO}_x$ の一部を(2)式に基づいて $\text{N}_2$ に浄化する。したがって、本発明の排気浄化方法は、多気筒内燃機関から排出される $\text{NO}_x$ を極めて高効率で浄化できるものである。一方、従来の排気浄化方法においては、主として(2)式に基づき、 $\text{NO}_x$ を浄化していたため、その $\text{NO}_x$ 浄化率は高々50%程度であった。

【0023】また、第3工程で用いた第2触媒は、合流排気中の第2工程を経た排気中に残存している $\text{CO}$ 、 $\text{HC}$ 、および、燃料希薄条件下で運転される気筒から排出される $\text{CO}$ 、 $\text{HC}$ を高効率で酸化し浄化もするので、多気筒内燃機関から排出される排気中の全 $\text{CO}$ 、 $\text{HC}$ を低減することができる。また、第3工程で用いる第2触媒に、その構造中に $\text{NH}_3$ を吸着可能な多数の強酸点を多数有するものを使用すれば、 $\text{NO}_x$ と $\text{NH}_3$ とが同時に排出される条件がほとんどない自動車のような移動する排気発生源であっても、別途、 $\text{NO}_x$ の浄化のために $\text{NH}_3$ 源を準備する必要もない。

【0024】なお、燃料希薄条件下で運転される気筒に連通する排気管の排出口に、 $\text{CO}$ 、 $\text{HC}$ を高浄化率で酸化し浄化する能力を有する第3触媒を配設すれば、本発明の排気浄化方法は、メタノール、天然ガスなどのガソリン代替燃料を使用する多気筒内燃機関から排出される

\*運転するとともに、残りの気筒を燃料希薄条件下で運転すれば、合流排気は、燃料希薄条件（すなわち、酸化雰囲気）となる。

【0021】ここで、燃料希薄条件下においては、 $\text{NO}_x$ （たとえば、 $\text{NO}$ ）の $\text{NH}_3$ による還元反応は、つぎのような化学反応式で表すことができる。

排気をも、高浄化率で浄化することができるようになる。

【0025】本発明の排気浄化方法は、以上詳述したような作用をするので、つぎのような効果を奏することができる。第1に、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{HC}$ などからなる排気を高浄化率で浄化できるとともに、多気筒内燃機関を全体として燃料希薄条件下で運転できる。すなわち、環境に悪影響を与えずに自動車などの燃費を低減することができる。第2に、資源として稀少かつ高価な $\text{Rh}$ を使用する必要がないので、安価に排気を浄化できる。第3に、従来のフィードバック制御と較べて、必要な酸素センサの数は少数となる。そして、エンジン制御装置が、その少数の酸素センサを監視し、その監視結果に基づいて燃料噴射弁を制御するだけで、多気筒内燃機関を全体として燃料希薄条件下で運転することが可能となる。したがって、エンジン制御装置およびその関連機構を簡便かつ安価なものとすることができる。

【0026】

【実施例】

（第1実施例）以下、本発明の実施例を図1および図2を参照しながら説明する。まず、電子燃料噴射弁を装備した、総排気量2000cc、4気筒の自動車用エンジンを準備した。このエンジンを図1に示すように改造した。まず、エンジン1の4つの気筒を第1気筒、第2気筒、第3気筒および第4気筒に分類し、それらの排気口に連通する排気管を第1排気管11、第2排気管12、第3排気管13および第4排気管14に分割した。なお、吸気多岐管15の分岐管が、第1～第4気筒の吸気口にそれぞれ連通している。

【0027】そして、第1排気管11のみに酸素センサ16を配設した。この酸素センサ16は、エンジン制御装置（以下、ECUという）2に接続され、第1排気管11内の排気中の酸素濃度をECU2に出力する。ECU2は、酸素センサ16の出力に応じて吸気多岐管15の各分岐に配設された電子燃料噴射弁17の燃料噴射量を制御する。したがって、第1気筒の運転条件から、第2～第4気筒の運転条件が算出されている。

【0028】第1気筒は、以下のような制御によって、わずかに燃料過剰条件下で運転されている。すなわち、図2に示すように、酸素センサ16の出力に基づき、ECU2が第1気筒が燃料希薄条件下で運転されていると判断した場合、ECU2は、第1気筒の吸気口に連通する吸気多岐管15の分岐管に配設された電子燃料噴射弁



17が直ちに5%増量された量の燃料を噴射するように制御する。そして、ECU2が再び第1気筒が燃料希薄条件下で運転されていると判断するまで、ECU2は、その電子燃料噴射弁17が3%/秒の速度で減量された量の燃料を噴射するように制御する。また、第2～第4気筒は、酸素センサ16の出力に基づき、燃料希薄条件下で運転されている。すなわち、ECU2は、酸素センサ16の出力から化学当量点となるような燃料噴射量を演算し、これが各気筒に対して35%だけ減量された量の燃料（すなわち、第1気筒への燃料噴射量のほぼ65%）を、第2～第4気筒の吸気口に連通する吸気多岐管15の分岐管に配設された電子燃料噴射弁17がこのように減量された量の燃料を噴射するように制御する。

【0029】このように制御された第1気筒から排出された排気から算出した平均A/F値は14.3、酸素センサ16の出力波形から、第1気筒は92%が燃料過剰条件下にあった。なお、この時のエンジン1の運転条件は、回転数2000rpm、トルク30Nmであった。そして、第1気筒から排出される排気中のNO<sub>x</sub>、THCおよびCOの平均濃度は、それぞれ、2100ppm、2700ppm、3.4%、第2～第4気筒から排出される排気中のNO<sub>x</sub>、THCおよびCOの平均濃度は、それぞれ、540ppm、3200ppm、0.11%であった。また、以下に述べる第1触媒3および第2触媒4を装備しなかった場合の全排気中のNO<sub>x</sub>、THCおよびCOの平均濃度は、それぞれ、930ppm、3080ppm、0.93%であった。

【0030】そして、第1気筒に連通する第1排気管11の排出口に、つぎのように調製した第1触媒3を配設した。まず、第1触媒3の基体として、容量0.5リットルの円筒形ハニカム基体を準備した。この円筒形ハニカム基体は、400メッシュのコーディエライトからなるものであった。つぎに、80gのγ-アルミナをこの円筒形ハニカム基体にウォッシュコートした。最後に、γ-アルミナをウォッシュコートした円筒形ハニカム基体に、貴金属系の触媒として、Ptを担持し、第1触媒3を調製した。なお、このように調製した第1触媒3を前記のように装備した後、第1触媒3の排出口における排気中のNO<sub>x</sub>およびNH<sub>3</sub>の平均濃度を測定したところ、NO<sub>x</sub>濃度は、280ppmとなっていた。また、NH<sub>3</sub>の濃度は、1090ppmであり、前記した(1)式に基づきNO<sub>x</sub>をN<sub>2</sub>に還元し転換するのに十分な量のNH<sub>3</sub>が生成していることがわかった、そして、残り730ppmのNO<sub>x</sub>は、N<sub>2</sub>にまで還元、転換されていた。このように、第1気筒から排出される排気中のNO<sub>x</sub>は、第1触媒3によって高効率でNH<sub>3</sub>に転換されていることがわかった。ここで、図1には第3触媒5が図示されているが、第1実施例においては、第3触媒5を省略した。このため、第1触媒3の排出口を、第2～第4排気管12～14を分岐管としてまとめ

た排気分岐管6の途中に接続した。このようにして、第1触媒3を通過した排気と燃料希薄条件下で運転される第2～第4気筒から排出される排気を合流させた。

【0031】さらに、排気分岐管6の排出口に、つぎのように調製した第2触媒4を配設した。まず、第2触媒4の基体として、容量1.3リットルの断面が楕円形のハニカム基体を準備した。この断面が楕円形のハニカム基体は、400メッシュのコーディエライトからなるものであった。最後に、3重量%のCuOが担持された260gのZSM-5型ゼオライトを、断面が楕円形のハニカム基体にウォッシュコートし、第2触媒4を調製した。

【0032】このような構成の排気浄化装置を装備したエンジン1を、前記した運転条件で運転し、第2触媒4の排出口における排気中のNO<sub>x</sub>、THCおよびCOの平均濃度を測定した。その結果、NO<sub>x</sub>、THCおよびCOの平均濃度は、それぞれ、180ppm、120ppm、0.07%であった。このように、エンジン1から排出される排気中のNO<sub>x</sub>、THCおよびCOは、高浄化率で浄化されており、排気からこのような有害物質を大幅に低減することができた。なお、第2触媒4の排出口における排気中のNH<sub>3</sub>の平均濃度は、20ppm以下であった、これは実害ある濃度ではなかった。なお、排気中の有害成分の浄化結果を、以下の実施例と比較例のものとを合わせて表1にまとめている。

（第2実施例）第2実施例は、第1実施例と同様の構成の排気浄化装置を装備したエンジン1を、第1実施例と同様の運転条件で運転し、そのエンジン1から排出される排気を浄化したものである。しかし、第2実施例においては、第1実施例の第1触媒3と同量の貴金属触媒金属Ptに加えて助触媒としてCeO<sub>2</sub>を0.2モル担持した第1触媒3を調製し、第1排気管の排出口に配設した。この変更以外は、すべて第1実施例と同一である。なお、この第1触媒3の排出口における排気中のNO<sub>x</sub>およびNH<sub>3</sub>の平均濃度を測定したところ、NO<sub>x</sub>濃度は70ppm、NH<sub>3</sub>の濃度は1430ppmであった。このように、助触媒CeO<sub>2</sub>の酸素貯蔵能力によって、第1触媒3のNO<sub>x</sub>をNH<sub>3</sub>に還元し転換する能力が最適化されていることがわかった。

【0033】第1実施例と同様に、エンジン1を運転し、第2触媒4の排出口における排気中のNO<sub>x</sub>、THCおよびCOの平均濃度を測定した。その結果、NO<sub>x</sub>、THCおよびCOの平均濃度は、それぞれ、75ppm、100ppm、0.05%であった。第2実施例においては、エンジン1から排出される排気中のNO<sub>x</sub>が、特に、高浄化率で浄化されていた。また、THCおよびCOの浄化率も向上することができた。なお、第2実施例においても、第2触媒4の排出口における排気中のNH<sub>3</sub>の平均濃度は、20ppm以下であった、前記したように、これは実害ある濃度ではなかった。



(比較例1) 比較例1は、第1実施例の第1触媒3を除  
去した構成の排気浄化装置を装備したエンジン1を、第  
1実施例と同様の運転条件で運転し、そのエンジン1か  
ら排出される排気を浄化したものである。第1実施例と  
同様に、エンジン1を運転し、第2触媒4の排出口にお  
ける排気中の $\text{NO}_x$ 、 $\text{THC}$ および $\text{CO}$ の平均濃度を測  
定したところ、それぞれ、 $480\text{ppm}$ 、 $310\text{ppm}$ 、 $0.33\%$ であ  
った。比較例1による排気中の有害成分の浄化におい  
ては、第1実施例のそれと較べて、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{THC}$ 、 $\text{CO}$ の  
浄化率が、全て劣っていた。

(比較例2) 比較例2は、第1実施例と同様の構成の排  
気浄化装置を装備したエンジン1を、第1実施例と同様  
の運転条件で運転し、そのエンジン1から排出される排  
気を浄化したものである。しかし、比較例2において  
は、第1実施例の第1触媒3の貴金属系の触媒Ptに替  
えて、貴金属系の触媒としてRhを $0.2\text{g}$ 担持した第  
1触媒3を調製し、第1排気管の排出口に配設した。こ  
の変更以外は、すべて第1実施例と同一である。この比  
較例2において、第2触媒4の排出口における排気中の  
 $\text{NO}_x$ 、 $\text{THC}$ 、 $\text{CO}$ の平均濃度を測定したところ、そ  
れぞれ、 $350\text{ppm}$ 、 $110\text{ppm}$ 、 $0.07\%$ であ  
った。貴金属系の触媒としてRhを担持した第1触媒3  
は、燃料過剰条件下で運転される第1気筒から排出さ  
れる排気中の $\text{NO}_x$ をよく浄化するものであったが、 $\text{NO}_x$   
を $\text{NH}_3$ へ転換する能力は劣っていた。このため、こ  
の第1触媒3による浄化を経た排気は、燃料希薄条件  
下で運転される第2～第4気筒から排出される排気中  
の $\text{NO}_x$ の浄化に寄与できなかったものと考えられる。

(比較例3) 比較例3は、第1実施例の第2触媒4に替  
えてPt-酸化チタン触媒からなる第2触媒4を配設し  
た構成の排気浄化装置を装備したエンジン1を、第1実  
施例と同様の運転条件で運転し、そのエンジン1から排  
出される排気を浄化したものである。なお、Ptの担持  
量は、 $2.1\text{g}$ であった。第1実施例と同様に、エンジ  
ン1を運転し、第2触媒4の排出口における排気中の  
 $\text{NO}_x$ 、 $\text{THC}$ および $\text{CO}$ の平均濃度を測定したところ、  
それぞれ、 $270\text{ppm}$ 、 $40\text{ppm}$ 、 $0.02\%$ であ  
った。このように、比較例3で用いた第2触媒4は、 $\text{NO}_x$   
と $\text{NH}_3$ が同時に導入された場合、 $\text{NO}_x$ を $90\%$   
以上の高効率で転換できるものであったにも関わらず、  
比較例3による排気中の有害成分の浄化においては、第  
1実施例のそれと較べて、 $\text{NO}_x$ の浄化率が悪化し、か  
つ、第2触媒4の排出口における排気中の $\text{NH}_3$ の平均  
濃度は、 $170\text{ppm}$ もあった。これは、比較例3で用い  
たPt-酸化チタン触媒からなる第2触媒4には、 $\text{NH}_3$   
を貯蔵する能力がなかったこと、および、燃料希薄条  
件下での $\text{NO}_x$ の浄化能力が劣っていたことに起因する  
ものと考えられる。

(第3実施例) 第3実施例は、第1実施例と同様の構成  
の排気浄化装置に、さらに第3触媒5を配設した排気浄

化装置を装備したエンジン1を、第1実施例と同様の運  
転条件で運転し、そのエンジン1から排出される排気を  
浄化したものである。すなわち、図1に示すように、第  
3実施例においては、第2～第4排気管12～14を分  
岐管としてまとめた排気分岐管6の途中に第3触媒5を  
配設した。また、第1触媒3の排出口を排気分岐管6の  
排出口の近傍に接続し、そして、排気分岐管6の排出口  
を第2触媒4の吸気口に接続した。このようにして、第  
1触媒3を通過した排気と第3触媒5を通過した排気を  
合流させた。なお、第3触媒5として、第1実施例の第  
1触媒3の貴金属系の触媒PtをPdに替えたものを使  
用した。ここで、Pdの担持量は、 $1.6\text{g}$ であった、  
その他の構成は、第1実施例の第1触媒3と同一であ  
った。

【0034】第1実施例と同様に、エンジン1を運転  
し、第2触媒4の排出口における排気中の $\text{NO}_x$ 、 $\text{THC}$   
および $\text{CO}$ の平均濃度を測定した。その結果、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{THC}$ 、 $\text{CO}$ の平均濃度は、それぞれ、 $130\text{ppm}$ 、 $30\text{ppm}$ 、 $0\%$ であ  
った。第2実施例で用いた第3触媒5によって、エンジ  
ン1から排出される排気中の $\text{NO}_x$ 、 $\text{THC}$ 、 $\text{CO}$ などの有害成分の浄化率、特に、 $\text{THC}$ および $\text{CO}$ のそれを、より向上することができ  
ていくことがわかる。第1実施例と同様、第3実施例におい  
ても、第2触媒4の排出口における排気中の $\text{NH}_3$ の平均  
濃度は、実害のない $20\text{ppm}$ 以下の濃度であった。

(第4実施例) 第4実施例は、第1実施例と同一の構成  
の排気浄化装置を装備したエンジン1を、ガソリンに替  
えて $50\%$ のメタノールと残部がガソリンとからなる混  
合燃料を使用して、第1実施例と同様の運転条件で運転  
し、そのエンジン1から排出される排気を浄化したもの  
である。

【0035】第1実施例と同様に、エンジン1を運転  
し、第2触媒4の排出口における排気中の $\text{NO}_x$ 、 $\text{THC}$   
および $\text{CO}$ の平均濃度を測定した。その結果、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{THC}$ および $\text{CO}$ の平均濃度は、それぞれ、 $150\text{ppm}$ 、 $80\text{ppm}$ 、 $0.11\%$ であ  
った。この結果から明らかなように、ガソリンに替えて混合燃料を使用し  
た場合であっても、本発明の排気浄化方法は、エンジン  
1から排出される排気中の $\text{NO}_x$ 、 $\text{THC}$ 、 $\text{CO}$ などの  
有害物質を高浄化率で浄化できるものであったことがわ  
かる。なお、第2触媒4のホルムアルデヒド浄化能力が  
やや劣っていたためか、第2触媒4の排出口における排  
気中のホルムアルデヒドの平均濃度は、 $50\text{ppm}$ であ  
った。

(第5実施例) 第5実施例は、第3実施例と同一の構成  
の排気浄化装置を装備したエンジン1を、ガソリンに替  
えて $50\%$ のメタノールと残部がガソリンとからなる混  
合燃料を使用して、第3実施例と同様の運転条件で運転  
し、そのエンジン1から排出される排気を浄化したもの  
である。

【0036】第3実施例と同様に、エンジン1を運転し、第2触媒4の排出口における排気中のNO<sub>x</sub>、THCおよびCOの平均濃度を測定した。その結果、NO<sub>x</sub>、THC、COの平均濃度は、それぞれ、120ppm、25ppm、0.03%であった。第4実施例に比べて、第5実施例においては、THCおよびCOの浄化率が向上していた。また、第2触媒4の排出口における\*

\*排気中のホルムアルデヒドの平均濃度は、8ppmまで低減されていた。これは、第2～第4排気管12～14を分岐管としてまとめた排気分岐管6の途中に配設した第3触媒5による効果であったことは明らかである。

【0037】

【表1】

	第1触媒3の排出口に おける排気成分濃度					第2触媒4の排出口に おける排気成分濃度					第3触媒5の排出口に おける排気成分濃度			
	NO <sub>x</sub> (ppm)	THC (ppm)	CO (%)	NH <sub>3</sub> (ppm)	HCHO (ppm)	NO <sub>x</sub> (ppm)	THC (ppm)	CO (%)	NH <sub>3</sub> (ppm)	HCHO (ppm)	NO <sub>x</sub> (ppm)	THC (ppm)	CO (%)	HCHO (ppm)
第1実施例	280	1200	3.0	1090	—	180	120	0.07	20以下	—	—	—	—	—
第2実施例	70	1100	2.1	1430	—	75	100	0.05	20以下	—	—	—	—	—
第3実施例	270	1200	3.0	1060	—	130	30	0	20以下	—	420	150	0.10	—
第4実施例	220	1100	2.5	1100	60	150	80	0.11	20以下	50	—	—	—	—
第5実施例	230	1200	2.5	1200	60	120	25	0.03	20以下	8	400	120	0.10	10
比較例1	2100	2700	3.4	—	—	480	310	0.33	20以下	—	—	—	—	—
比較例2	270	1100	3.0	130	—	350	110	0.07	20以下	—	—	—	—	—
比較例3	280	1200	3.0	1090	—	270	40	0.02	170	—	—	—	—	—
触媒なし	2100	2700	3.4	—	—	930	3080	0.93	20以下	—	540	3200	0.11	—

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の排気浄化方法に用いた排気浄化装置のブロック図である。

【図2】本発明の排気浄化方法に用いた、エンジンの第1気筒をわずかに燃料過剰条件下で運転するための制御方法を説明するタイミングチャートである。

【図3】従来のRhを含む三元触媒を用いた場合の排気中の有害成分の濃度と空燃比の関係を示す浄化特性曲線である。

【図4】従来のRhを含まない貴金属系の触媒が示す排

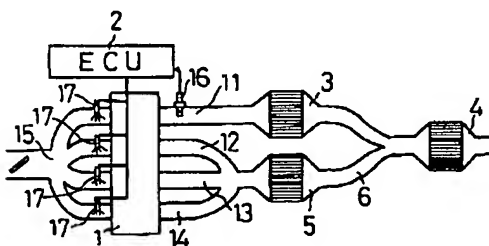
気中の有害成分の浄化特性曲線である。

【図5】排気中の有害成分の濃度と空燃比の関係を示す特性曲線である。

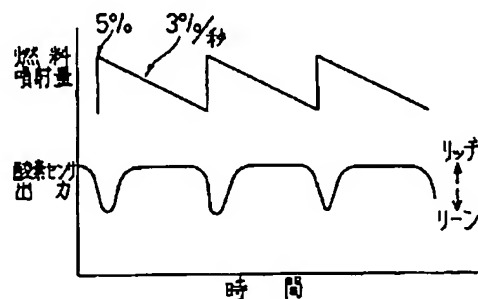
【符号の説明】

1：エンジン、11：第1排気管、12：第2排気管、13：第3排気管、14：第4排気管、15：吸気多岐管、16：酸素センサ、17：電子燃料噴射弁、2：エンジン制御装置、3：第1触媒、4：第2触媒、5：第3触媒、6：排気多岐管

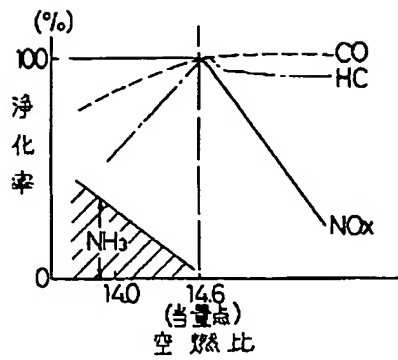
【図1】



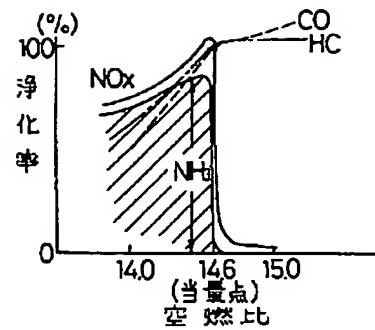
【図2】



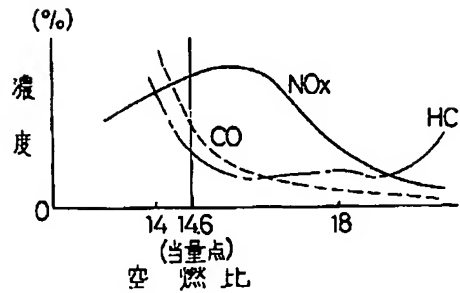
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 松本 伸一  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 石橋 一伸  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 田中 俊明  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**